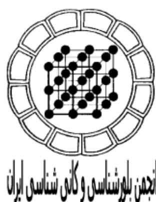
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۷۷۷ تا ۷۸۴



بررسی تغییرات نوار انرژی الکترون‌های مغزی برای شناسایی عیوب شبکه نانوالکتروسرامیک $BaTiO_3$ آلاییده شده با غلظت‌های مختلف عنصر Nb

مهدی قاسمی‌فرد

آزمایشگاه فناوری نانو، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱/۲۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۴/۱۸)

چکیده: در این پژوهش، عیوب شبکه بلوری نانوالکتروسرامیک $BaTiO_3$ آلاییده شده، با مقادیر متفاوتی از عنصر پنج ظرفیتی Nb با طیف‌سنج پوزیترونی بررسی گردید. کاهش طیف پس‌زمینه ناشی از یک سامانه تشخیص همزمانی در طیف‌سنجی پهن شدگی داپلری امکان بررسی سهم الکترون‌های مغزی با تکانه بالا را در فرایند نابودی پوزیترون در ساختار $BT_{(1-x)}O:Nb_x$ (x=0, 0.03, 0.05, 0.07) را فراهم می‌آورد. نتایج نشان می‌دهد که نخست با افزایش ورود ناخالصی تا ۰/۰۵ درصد مولی، بدلیل جانشینی Nb با Ti از شدت نقص ها به ویژه نقص حجم باز کاسته شده و با افزایش بیشتر غلظت ناخالصی بر مقدار نقص تهیجا افزوده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: *باریم تیتانات؛ طیف سنج پهن‌شدگی داپلری؛ پوزیترون.*

مقدمه

امروزه مشخص شده است که کنترل و شناسایی عیوب ساختاری نقش مهمی در تعیین ویژگی الکتریکی مواد نیمرسانا دارند و تلاش قابل توجهی برای بررسی و کنترل ارتباط میزان و نوع عیوب با ویژگی‌های الکتریکی آن‌ها صورت گرفته است. به طور کلی، سه روش طیف‌سنجی پوزیترون برای بررسی اندازه، مقدار و نوع عیوب شبکه وجود دارد که عبارتند از طیف سنجی طول عمر پوزیترون (PALS) [۱]، تابش همبستگی زاویه‌ای دوبعدی (2D-ACAR) [۲] و طیف‌سنجی همزمانی پهن شدگی داپلری (CDBS) [۳] (شکل۱). طیف‌سنج طول عمر پوزیترون به دلیل افزایش احتمال رخداد فرایند در محل نقص تهیجای ناشی از ورود ناخالصی قادر به اندازه‌گیری اندازه عیب تهی جاست، اما هیچ اطلاعات مستقیمی در مورد تغییرات شیمیایی بوجود آمده در ماده ارائه نمی‌دهد. طیف‌سنج 2D-ACAR با تحلیل تغییرات توزیع تکانه الکترون‌های نوار رسانش و نوار ظرفیت در محل نقص، عیوب را شناسایی می‌کند. از مشکلات رایج این طیف‌سنج سردرگمی در تفسیر نتایج آن است که نیازمند محاسبات دقیق توابع موج پوزیترون و ارتباط آن با ساختار نواری الکترون است. از روش‌های موثر برای بررسی تغییرات نوار انرژی الکترون‌های مغزی ناشی از ورود ناخالصی تا غلظت $10^{15}\ cm^{-3}$، طیف‌سنج CDBS است که مهمترین مشخصه آن تشخیص مقدار و نوع نقص شبکه‌ای به ویژه عیب حجم باز در اندازه بسیار کوچک است. در اصل، روش پهن شدگی داپلری تابش نابودی یک روش حساس برای مشخص کردن عیوب بسیار ریز با غلظت بسیار کم بوده و اساس کار آن شناسایی تغییرات جزئی در توزیع تکانه الکترون‌های مغزی در محل عیب بلوری است [۴]. از دیگر مزیت‌های روش CDBS نسبت به 2D-ACAR که بیشتر به الکترون‌های با تکانه پایین (الکترون‌های ظرفیت) حساس است، امکان بررسی الکترون‌های با تکانه بالا (الکترون‌های مغزی) است. از مشخصه‌های مهم الکترون‌های مغزی اتم‌های نزدیک به محل نقص، بدون تغییر ماندن توزیع اندازه حرکت خطی آن‌ها بدلیل انرژی بستگی بالاست. یک اتم ناخالصی که دارای توزیع تکانه الکترونی متفاوت با اتمهای میزبان است، می‌تواند

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۸۰۹۲۴۶۰، نمابر: ۰۵۸۳۷۲۶۶۵۳۹، پست الکترونیکی: mahdi.ghasemifard@gmail.com

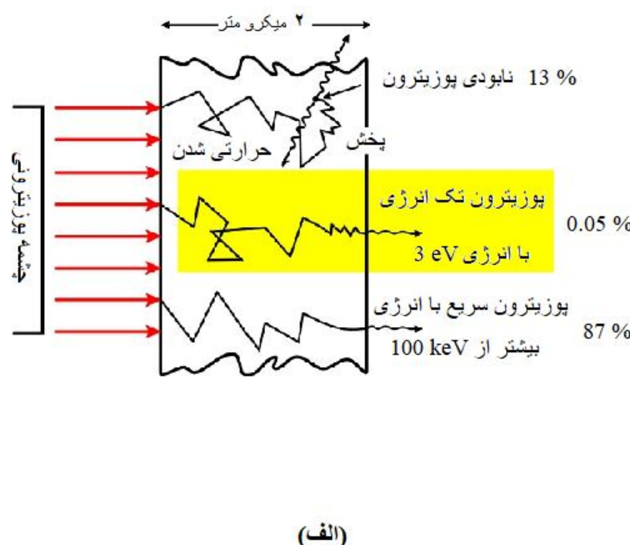
[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

به عنوان عاملی برای شناسایی اتم‌های خارجی در محل عیب تهیجای استفاده شود. به بیان دیگر، در این روش از تحلیل شکل خط نابودی پوزیترون که مستقیم با توزیع تکانه جفت الکترون-پوزیترون ارتباط دارد، برای مشخصه‌یابی شیمی عناصر ناخالصی استفاده می‌شود. مولفه طولی تکانه خطی الکترون‌های مغزی که در فرایند نابودی شرکت کرده‌اند را می‌توان از مقدار جابه جایی داپلری انرژی فوتون‌های گسیل شده، اندازه‌گیری کرد [۵]. جابه جایی داپلری انرژی این فوتون‌های گسیل شده در چارچوب آزمایشگاهی به اندازه $\Delta E = -E_B/2 \pm cp_z/2$ و متفاوت از چاچوب مرکز جرم است [۶]. در این رابطه، E_B انرژی بستگی الکترون‌ها و p_z مولفه طولی تکانه جفت الکترون-پوزیترون در راستای تابش فوتون است. از آنجا که بیشتر رویدادهای نابودی پس از تعادل گرمایی پوزیترون با ماده رخ می‌دهند، می‌توان از سهم آن در مقدار p_z در مقایسه با تکانه بالای الکترون‌های مغزی، چشمپوشی کرد.

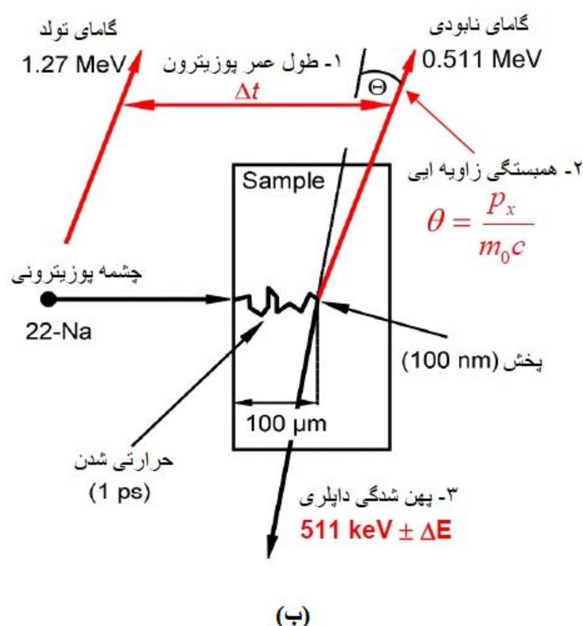
در این پژوهش از یک سامانه همزمانی پهن‌شدگی دوپلری (شامل از دو آشکارساز)، برای رصد فرایند نابودی فوتون‌ها در نانوالکتروسرامیک BTO:Nb استفاده شد. با این سامانه همزمانی می‌توان آثار مخرب تابش‌های پس‌زمینه را تا حد بسیاری کاهش داد. با این پژوهش، مقدار و نوع عیوب تشکیل شده در ساختار بلوری باریم تیتانات ناشی از ورود ناخالصی عنصر پنج ظرفیتی شناسایی شد.

روش تجربی

نانوالکتروسرامیک $BT_{(1-x)}O:Nb_x$ با روش احتراقی و با استفاده از مواد آلی فلزی و نمک‌های فلزی نیترات باریم، نابیوم آمونیوم اگزالات و ایزوپروپکساید تیتانیوم به عنوان مواد شروع کننده سنتز شد. به منظور تهیه محلول هر یک از مواد اولیه برای جدا کردن کاتیون‌های مورد نظر نخست محلول باریم، تیتانیم و نایوبیم به محلول اسید سیتریک و اسید نیتریک طی همزدن دائم و در دمای ^oC ۶۵ با توجه به نسبت x (۰/۰، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷) اضافه شد. سپس با استفاده از هیدروکسید آمونیم، pH محلول به عدد ۷ افزایش داده شد. با گرمادهی پیوسته سل تبدیل به ژل شده و سرانجام طی فرایند احتراق خود به خودی نانو پودر سیاه و سفید BTO:Nb بدست می‌آمد. برای تکمیل فرایند سوختن و تشکیل ساختار بلوری، نانو پودر در دمای ^oC ۸۰۰ به مدت ۲ ساعت تکلیس شد. به کمک پراش پرتوی ایکس و طیف سنجی همزمانی پهن شدگی دوپلری به ترتیب ساختار فاز و تغییرات نوار انرژی الکترون‌های مغزی ناشی از ورود ناخالصی و ایجاد عیوبی چون حجم باز بررسی گردید. در CDBS، از چشمه پوزیترون‌زای ^{22}Na و سامانه همزمانی برای حذف گامای ناخواسته استفاده شد. در این سامانه همزمانی، دو آشکارساز ژرمانیوم با خلوص بالا HPGe ساخت شرکت اورتک وجود داشت. چیدمان آزمایشگاهی CDBS موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه استرالیای غربی (UWA) در شکل ۲ نشان داده شده است.



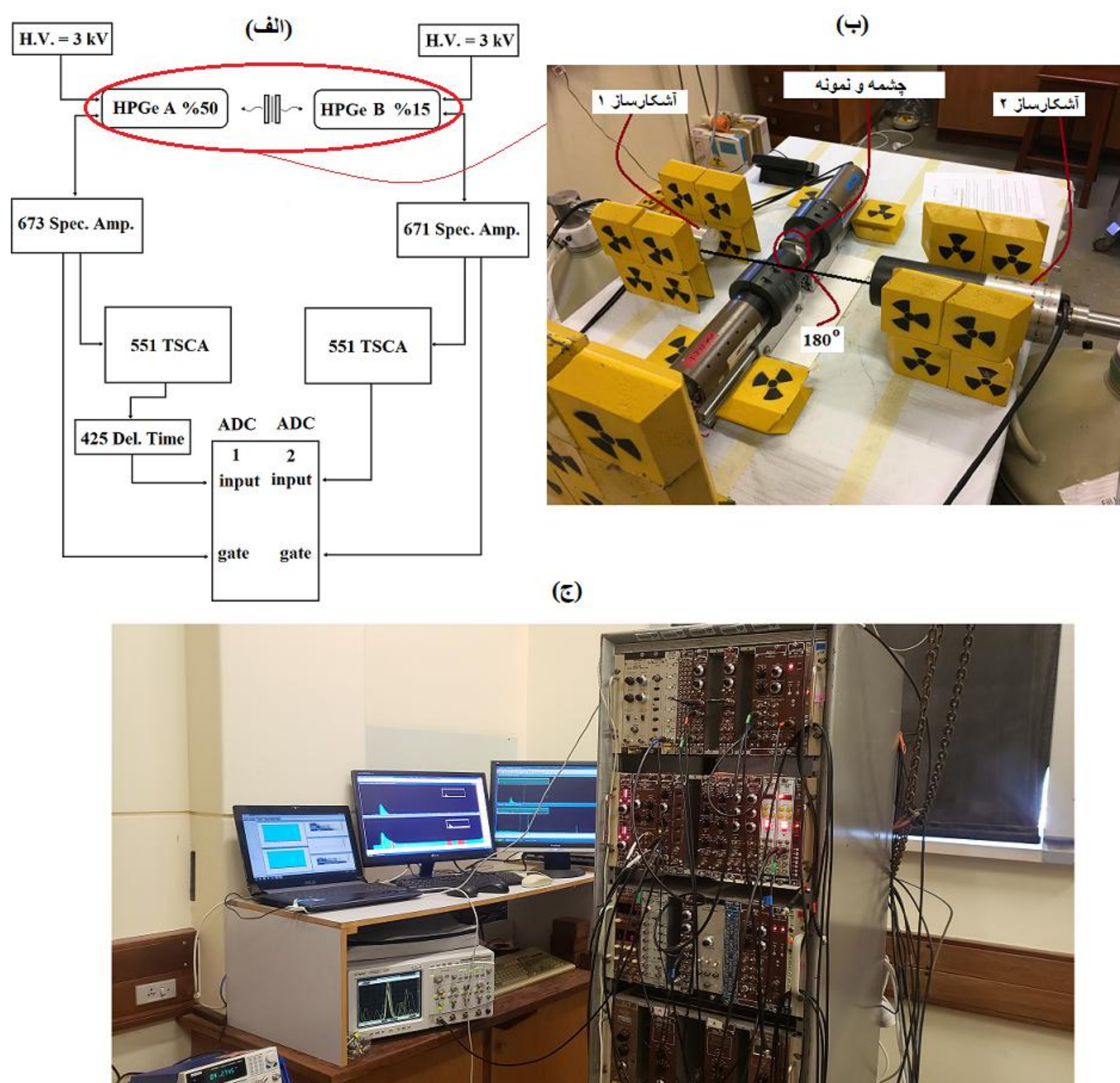
(الف)



(ب)

شکل۱ (الف) سرنوشت نهایی پوزیترون‌های وارد شده به ماده و (ب) چگونگی استفاده از گامای نابودی در هر یک از طیف‌سنج‌های نابودی.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]



شکل۲ (الف) مدار الکترونیکی مورد استفاده در CDBS، (ب) چیدمان آشکارسازهای HPGe و چگونگی قرار گیری نمونه بین آنها و (پ) چیدمان قطعه‌های الکترونیکی مورد استفاده در CDBS در دانشگاه UWA.

بحث و بررسی

XRD

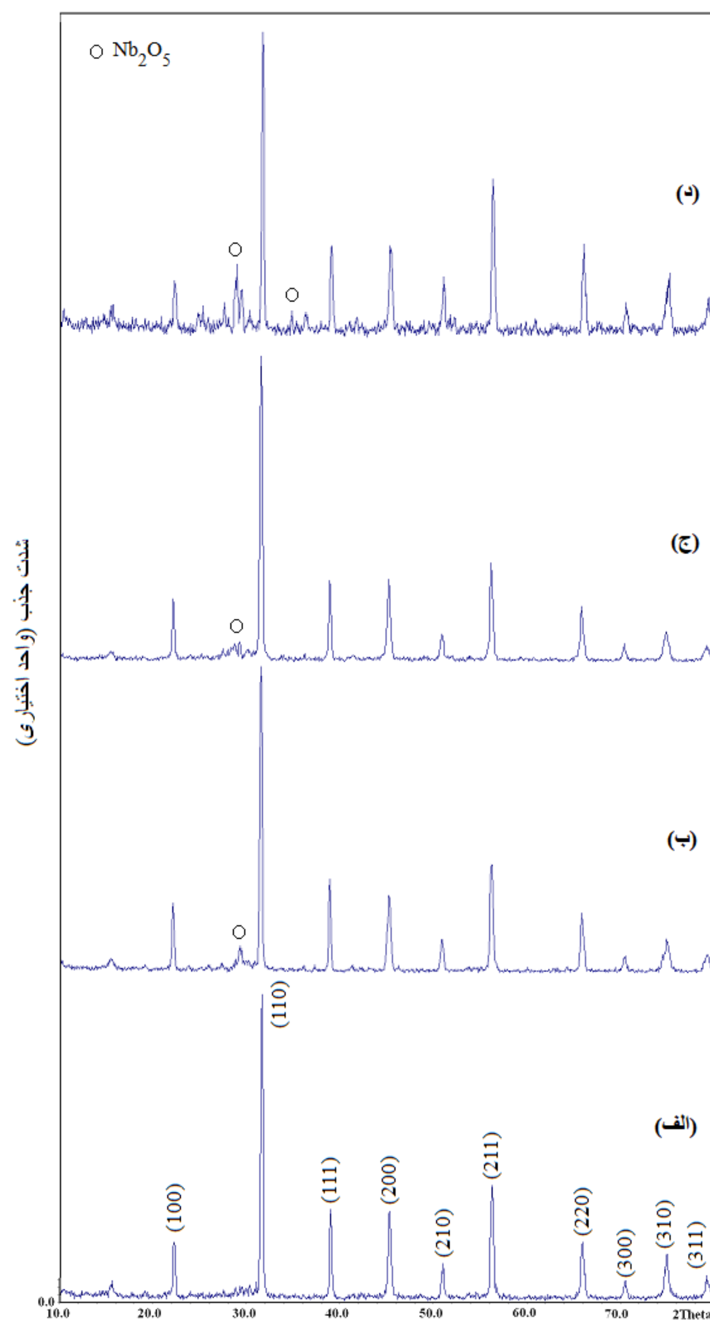
الگوهای پراش پرتوی ایکس نانوپودرهای $BT_{(1-x)}O:Nb_x$ در شکل ۳ نشان داده شده است. با تحلیل این الگوها، وجود فاز چار گوشی شناسایی شد البته گفتنی است که مقدار بسیار کمی از فاز ناخواسته نیز آشکار گردید که شاید مربوط به تکمیل نشدن فرایند تکلیس باشد. با توجه به طیف XRD، نمونه $BaTiO_3$ بدون ناخالصی دارای ساختار چارگوشی با ثابت‌های شبکه a = 0.4009 nm و c = 04050 nm است که با گزارش دیگران [۷] همخوانی خوبی دارد. ورود ناخالصی Nb با غلظت‌های بسیار کم (x برابر با ۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۰۷) تقریباً هیچ تغییری در ساختار باریم تیتانات ایجاد نکرد، فقط فاز اکسیدی نایوبیم شناسایی شد که به احتمال بسیار مربوط به کامل نشدن فرایند تکلیس است. چنان که در شکل ۳ دیده می‌شود، افزایش مقدار ناخالصی باعث ایجاد نوسان‌های کمی در ساختار بلوری شده است.

CDBS

براساس قوانین پایستگی، تکانه خطی جفت الکترون-پوزیترون طی فرآیند نابودي پایسته مانده و این مقدار به فوتون‌هاي

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

ناشی از نابودي منتقل می‌شود [۸]. اغلب همه توزیع تکانه خطی فوتون‌هاي نابودي به الکترون‌هاي نابود شده نسبت داده می‌شود، زیرا پوزیترون‌ها پیش از نابودي به تعادل گرمایی می-رسند و با کاهش سرعت در حد صفر می‌توان از تکانه آن‌ها چشم پوشی کرد. از آنجا که توزیع تکانه خطی کمیتی غیر موضعی است، در تحلیل داده‌ها باید توابع موج همه الکترون-هایی که با پوزیترون همپوشی دارند را در نظر گرفت. نابودي پوزیترون در محل نقص شبکه بلوری منجر به تغییراتی در تابع توزیع تکانه می‌شود [۹]. برای مثال، اگر عیب موجود در ساختار از نوع تهیجا باشد، بدلیل کاهش چگالی الکترون در مکان نقص، تابع توزیع تکانه ناشی از نابودي با الکترون‌هاي ظرفیت، باریک‌تر می‌شود.

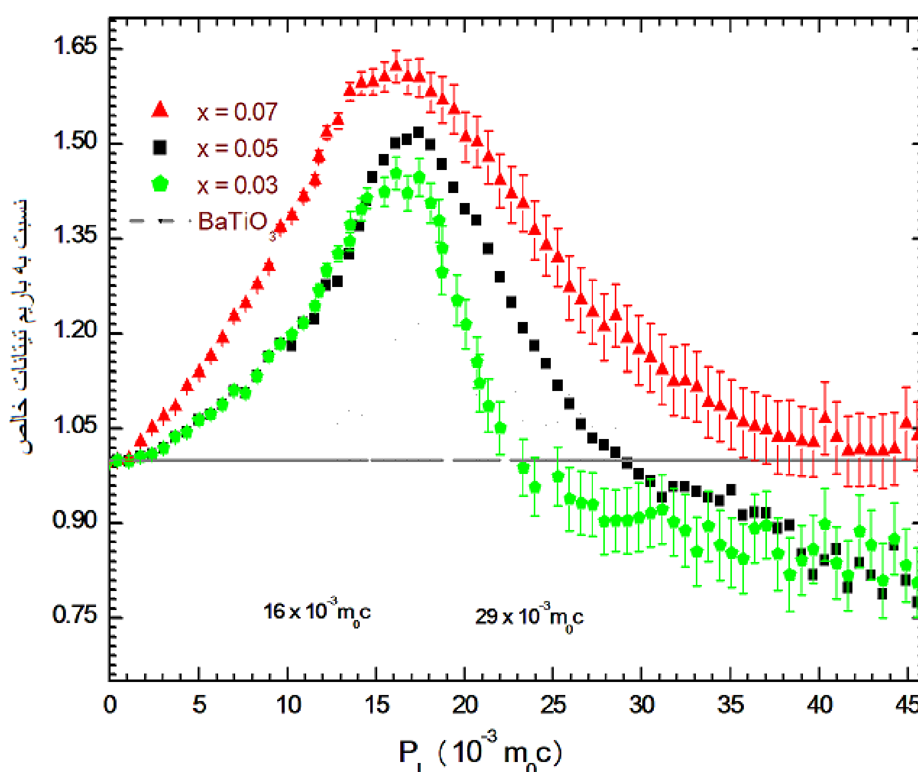


شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه $BT_{(1-x)}O:Nb_x$ با (الف) x=0.0، (ب) x=0.03، (پ) x=۰/۰۵ و (ت) x=0.07

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

از سوی دیگر، جایگزیده شدن پوزیترون در تهجا، سبب کاهش همپوشی آن با الکترونهاي مغزی و در نتیجه کاهش قابل ملاحظه نابودي الکترونهاي پر انرژي ترازهاي داخلی می‌شود. در روش تعیین پهن شدگی دوپلري، برخلاف روش تعیین طول عمر که در آن مقادیر طول عمر بدست آمده در آزمایشگاه‌هاي مختلف براي مواد مختلف، متفاوت است، تفاوت در ابزارهاي آزمایشگاهی باعث تغییر در شکل طیف می‌گردد و بنابراین اغلب نتایج نسبت به یک نمونه مرجع سنجیده شده و به صورت نسبی ارائه می‌شوند [۱۰]. مهمترین عامل در تغییر شکل طیف، تفکیک‌پذیري انرژي آشکارساز است. وضوح انرژي آشکارساز بر میزان پهن شدگی بخش مرکزي طیف اثر دارد و از آنجا که این پهن شدگی علت فیزیکی دارد، مقایسه دو طیف ثبت شده با آشکارسازهاي متفاوت، کار بیهوده‌اي به نظر می‌رسد. آثار تفکیک پذیري انرژي آشکارساز بر دنباله طیف کم ولی قابل مشاهده است [۱۱]. براي بررسی نقش غلظت‌هاي مختلف آلاینده Nb در ساختار $BaTiO_3$، از طیف‌هاي اندازه‌گیری شده CDB، منحنی‌های نسبت تکانه ایجاد شد. طیف CDBS باریم تیتانات بدون آلایندگی به عنوان طیف مرجع در نظر گرفته شد تا اثر هر افزودنی به این ساختار در منحنی‌های نسبت تکانه آشکارا دیده شود. شکل ۴ منحنی نسبت طیف پهن‌شدگی همزمان تکانه خطی $BaTiO_3$ نسبت به نمونه‌های آلاییده شده را نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، تفاوت منحنی‌های نسبت ناشی از فرایند نابودی پوزیترون‌ها با الکترون‌های اتم نایوبیم محسوس است.

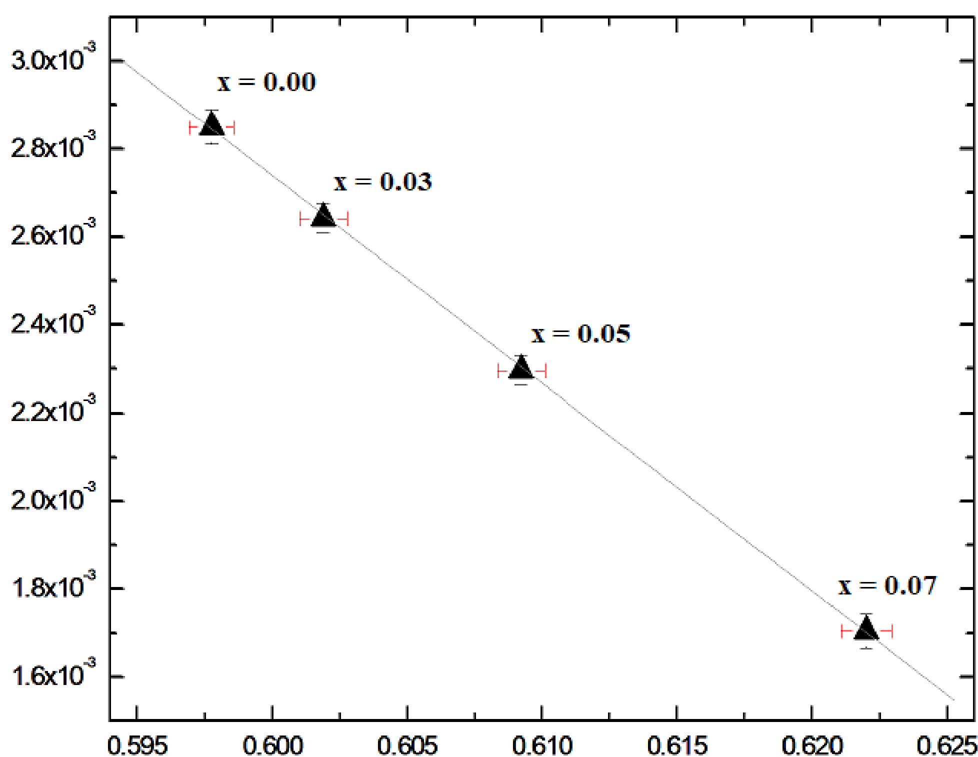
بزرگ‌ترین قله ($P_L \approx 16 \times 10^{-3}\ m_0c$) که تقریباً در همه منحنی‌های نسبت دیده می‌شود، مربوط به سهم الکترون‌های 2p اکسیژن در فرآیند نابودی است. این قله مشخصه وجود تهیجای یون‌های منفی باریم و تیتانیوم که باعث بر هم کنش پوزیترون‌ها با الکترون‌های مغزی (به دام افتادن و نابودی) در سطح این نقایص می‌شود، را تأیید می‌کند. مشارکت الکترون‌های نوار 3p تیتانیوم در فرایند نابودی باعث تغییر کمی در منحنی در حدود $P_L \approx 9 \times 10^{-3}\ m_0c$ می‌شود. کاهش شدید شیب منحنی در گستره $P_L \approx 22 \times 10^{-3}\ m_0c$ تا $P_L \approx 24 \times 10^{-3}\ m_0c$ می‌تواند مربوط به الکترون‌های 3d اتم تیتانیوم باشد که در معرض تهیجای اکسیژن قرار گرفته‌اند.



شکل ۴ منحنی نسبت طیف CDB نمونه‌های $BT_{(1-x)}O:Nb_x$.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

از سویی، تغییر علامت و کاهشی شدن شیب قله اصلی در حدود $P_L \approx 18 \times 10^{-3}$ m^OC ممکن است به دلیل نابودی الکترون‌های 4s اتم باریم باشد. الکترون‌های نوار 4d فلزها دارای منحنی‌های با تکانه نزدیک به الکترون‌های 3d هستند. از این رو، ساختار باریم تیتانات که بیشتر دارای فلز 3d است، وقتی با مقادیر مختلفی از یون فلزی 4d چون Nb^{3+} آلاییده می‌شود، منحنی‌های مشابهی را نشان می‌دهند. با وجود غلظت کم آلاینده نایوبیم، ولی بدلیل یکسان نبودن عددهای اتمی باریم و تیتانیوم، و مشارکت بیشتر الکترون‌های مغزی این اتمها در فرایند نابودی، شکل طیف‌ها در گستره $P_L \approx 28 \times 10^{-3}$ m^OC تا $P_L \approx 35 \times 10^{-3}$ m^OC تغییرات قابل توجهی را نشان می‌دهند. البته در ساختار BTO آلاییده شده، برای جبران بار الکتریکی تهیجای اتم باریم باید دو اتم Nb قرار بگیرد. برای بررسی بیشتر نواقص تهیجای در شبکه بلوری می‌توان از پارامترهای شکل خط پهن شدگی دوبلری S و W که با داده‌-های طول عمر پوزیترون در ارتباط هستند، استفاده کرد (شکل ۵). یک نمودار S/W تصویری کلی از برهمکنش پوزیترون‌ها با الکترون‌های ظرفیت که تکانه کمتری نسبت به الکترون‌های مغزی دارند، را نشان می‌دهد [۱۲]. افزایش پارامتر S نشان دهنده افزایشی در به دام افتادن پوزیترون‌ها در تهی جا بوده که نتیجه آن نابودی الکترون‌های ظرفیت است. براساس تحلیل داده‌ها، تغییرات پارامترهای S و W تقریباً خطی اما با روندهای مخالف هستند [۱۳]. چنان که در شکل ۵ دیده می‌شود، شیب منحنی برای ساختارهای $BT_{(1-x)}O:Nb_x$ خالص و آلاینده شده با تک اتم ناخالصی Nb یکسان و منفی است. به بیان دیگر، پارامتر S افزایش یافته در حالی که پارامتر W کاهش می‌یابد و این امر نشان دهنده افزایش تعداد پوزیترون‌های نابود کننده الکترون‌های ظرفیت است. عکس این امر در مورد شیب مثبت بین پارامترهای S و W صادق است. نشان می‌دهند که نمونه-های سنتز شده دارای عیوب مشابهی با غلظت‌های مختلف ناخالصی هستند.



شکل۵ تغییرات پارامترهای S و W برای نمونه‌های خالص و آلاییده شده.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

برداشت

برای بررسی تغییرات نوار انرژی الکترون‌های مغزی اتم‌های باریم و تیتانیوم در نانوالکتروسرامیک $BaTiO_3$ خالص و آلاییده شده با غلظت‌های مختلف عنصر Nb و شناسایی عیوب بوجود آمده، از طیف سنج پهن شدگی داپلری استفاده شد. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد که این مقدار ناخالصی بر ساختار شبکه باریم تیتانات اثر ندارد. نتایج منحنی‌های نسبت بدست آمده از طیف‌سنج CDB، به ویژه در گستره تکانه مربوط به الکترون‌های 2p اکسیژن، نشان داد که در مقیاس اتمی ورود ناخالصی باعث آشفتگی نظم در ساختار بلوری BTO شده است که با XRD قابل شناسایی نبود. به بیان دیگر، اتم‌های ناخالصی نایوبیم با بار الکتریکی بیشتر و شعاع کوچکتر جایگزین اتم تیتانیوم در شبکه باریم تیتانات شده است. از سویی، بدلیل تغییر رنگ ایجاد شده (به سمت سبز تیره) در ظاهر نمونه‌های آلاییده شده، به نظر می‌رسد که فاصله پهنای گاف انرژی کاهش یافته است. این پژوهش نشان داد که ساختار منحنی‌های نسبت CDB بطور موثری به شناسایی محل قرارگیری اتم‌های ناخالصی با غلظت بسیار کم در شبکه منجر می‌شود که این نتایج را نمی‌توان از تحلیل داده‌های پراش پرتوی ایکس بدست آورد.

قدردانی

جا دارد در اینجا از کمک‌های آقایان پروفسور جیمز ویلیامز و پروفسور سرگی سامارین در دانشگاه استرالیای غربی قدردانی می‌شود. همچنین به طور ویژه سپاسگزار مجموعه دانشکده فیزیک دانشگاه UWA هستند که در واقع بدون همکاری آنان انجام این پژوهش ممکن نبود.

مراجع

[1] Nuruddin M., Chowdhury R.A., Lopez-Perez N., Montes F.J., Youngblood J.P., Howarter J.A., *"Influence of free volume determined by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) on gas permeability of cellulose nanocrystal films*", ACS applied materials & interfaces, 12(21), pp.24380-24389 (2020).

[2] Smedskjaer L.C., Legnini D.G., *"A study on symmetrization of 2D ACAR positron annihilation data. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators*", Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 292(2), pp.487-493 (1990).

[3] Biganeh A., Kakuee O., Rafi-Kheiri H., *"Positron Annihilation Spectroscopy of KCl (Zn) crystals*", Applied Radiation and Isotopes, 166, p.109330 (2020).

[4] Chryssos L., Hugenschmidt C., *"Novel Data Analysis Tool for the Evaluation of Coincidence Doppler Broadening Spectra of the Positron-Electron Annihilation Line*", arXiv preprint arXiv:2212.01292 (2022).

[5] Thorat A.V., Ghoshal T., Holmes J.D., Nambissan P.M.G., Morris M.A., *"A positron annihilation spectroscopic investigation of europium-doped cerium oxide nanoparticles",* Nanoscale, 6(1), pp.608-615 (2014).

[6] Ghasemifard M., Ghamari M., *"Probing the influence of temperature on defects in oxy-hydroxide ceramics by positron annihilation lifetime and coincidence Doppler broadening spectroscopy*", Applied Physics A, 128(3), (2022) pp.1-10.

[7] Yen F.S., Hsiang H.I., Chang Y.H., *"Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO3 crystallites at room temperature*", Japanese journal of applied physics, 34(11R), (1995) p.6149.

[8] Ghasemifard M., Ghamari M., *"A modified set-up to reduce background spectra in the CDBS positron spectrometer*", The European Physical Journal Plus, 136(12), pp.1-11 (2021).

[9] Do Nascimento E., Vanin V.R., Maidana N.L., Helene O., *"June. Coincidence doppler broadening of positron annihilation radiation in Fe*", In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 443, No. 1, p. 012024). IOP Publishing (2013).

[10] Djourelov N., He C., Suzuki T., Shantarovich V.P., Ito Y., Kondo K., *"Positron annihilation in polypropylene studied by lifetime and coincidence Doppler-broadening spectroscopy",* Radiation Physics and Chemistry, 68(5), pp.689-695 (2003).

[11] Biganeh A., Kakuee O., Rafi-Kheiri H., *"Positron Annihilation Spectroscopy of KCl (Zn) crystals",* Applied Radiation and Isotopes, 166, p.109330 (2020).

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]

[12] Nagai Y., Takadate K., Tang Z., Ohkubo H., Sunaga H., Takizawa H., Hasegawa M., *“Positron annihilation study of vacancy-solute complex evolution in Fe-based alloys*”, Physical Review B, 67(22), p.224202 (2003).

[13] Kobayashi Y., Sato K., Yamawaki M., Michishio K., Oka T., Washio M., *“Positrons and positronium in macromolecules: Consequences of different charge states”,* Radiation Physics and Chemistry, 202, p.110590 (2023).

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.777]